

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース ¹ (参考)
C09J175/06		C09J175/06	4J034
175/08		175/08	4J040
// C08G 18/18		C08G 18/18	
18/42		18/42	Z
18/50		18/50	A
		審査請求	未請求 請求項の数 3 書面 (全7頁)

(21) 出願番号 特願平11-205101

(22) 出願日 平成11年6月16日 (1999.6.16)

(71) 出願人 000233170

日立化成ポリマー株式会社

東京都千代田区内神田1-13-7

(72) 発明者 河野 誠市

徳島県徳島市北田宮3丁目8番40号 日立

化成ポリマー株式会社徳島工場内

(74) 代理人 391004805

高橋 金六

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 接着2時間後の接着力と耐熱クリープ性に優れ、また、熱安定性と保存安定性にも優れた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤組成物の提供を目的とする。

【解決手段】 数平均分子量1000~8000のポリエステルポリオールと3官能以上のポリアミンポリオールを含有する混合ポリオール100質量部に、3級アミン0.1~5質量部とリン酸エステル20~2000ppmを配合した混合物に、過剰の有機イソシアネート化合物を反応させてなる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量1000～8000のポリエステルポリオールと3官能以上のポリアミンポリオールを含有する混合ポリオール100質量部に、3級アミン0.1～5質量部およびリン酸エステル20～5000ppmを配合した混合物に、過剰の有機イソシアネート化合物を反応させてなる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤組成物。

【請求項2】 請求範囲第1項記載の混合ポリオールが、更に、ポリエーテルポリオールを含有することを特徴とする湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤組成物。

【請求項3】 請求範囲第1項記載のポリアミンポリオールが、脂肪族または芳香族のポリアミンに、アルキレンオキシドを付加反応させて得られる3官能以上のポリアミンポリオールであることを特徴とする湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、接着後、短時間に接着剤自体の冷却固化により、ある程度の接着力が発現し、プラスチック、木質材および金属等の被着体に対しても接着性が優れていることから、包装材料、自動車、木工、建築材料、製本等の各分野に幅広く使用されている。

【0003】 しかしながら、これらの分野に使用されている湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、初期接着力および初期耐熱クリープ性等の初期接着性が不十分であり、この初期接着性の向上が強く要望されている。

【0004】 例えば、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤が、自動車内装表皮材に適用された場合、この表皮材は、接着後、短時間で自動車内に組み込まれ、次に、この自動車は、約6時間後に屋外のモータープールに移動され、日照下に放置される。このため、車内は相当な高温になるので、これに耐える初期耐熱接着力を有する接着剤が必要となっている。

【0005】 なお、従来の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、完全に湿気硬化するには一週間以上の長時間が必要であり、この点においては、従来の常温塗布可能な湿気硬化型ポリウレタン系接着剤と何ら変りがない。

【0006】 そこで、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤の初期接着性を向上させるために、金属触媒またはアミン触媒を併用し、湿気硬化反応を促進させる方法が検討されている。

【0007】 しかしながら、金属触媒またはアミン触媒

を併用することにより、例えば、接着後2時間以内で目標とする接着力および耐熱クリープ性を得ることには出来るが、その反面で、加熱溶融時に接着剤が増粘またはゲル化を生じ、熱安定性が極度に低下するといった現象を来すため、実用化にはほど遠い状況にある。

【0008】 また、他の方法として、炭素数2～25の脂肪族アミンにアルキレンオキシドを付加して得たアミンポリオールを、全体のポリオール成分中に2～10重量%配合し、これに過剰の有機イソシアネート化合物を反応させて得た湿気硬化型ポリウレタン接着剤が特開平9-67422号に開示され、保存安定性を損うことなく、ウレタンプレポリマーの湿気硬化反応が促進され、初期接着力の良い接着剤が得られることが記載されている。

【0009】 しかしながら、この方法から得られる接着剤は、常温塗布型の湿気硬化型ポリウレタン接着剤であり、アミンポリオールの官能基数も2官能に限定している。そのために、保存安定性が良いとは言え、初期接着力は全く無く、更に充分な耐熱性を得るには24時間が必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明の課題は、湿気硬化反応を促進させることにより、接着後2時間以内で優れた初期接着性を発現し、しかも、熱安定性および保存安定性の良い湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 発明者は鋭意検討した結果、数平均分子量1000～8000のポリエステルポリオールに、3級アミン0.1～5質量部とリン酸エステル20～5000ppmを配合した混合物に対し、過剰の有機イソシアネート化合物を反応させてなる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤組成物が前記載の課題を解決する接着剤であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】 本発明の第一の特徴は、ポリアミンポリオールが、形成されるポリウレタンプレポリマーの構成材料となり、ポリウレタンプレポリマーに分岐構造を付与することに加えて、ポリアミンポリオールおよび3級アミンが、ポリウレタンプレポリマーの湿気硬化反応を促進するための触媒としても働くため、接着後2時間以内で優れた接着力および耐熱クリープ性が発現される点である。また、本発明の第二の特徴は、リン酸エステルを使用することにより、加熱溶融時に起きるポリウレタンプレポリマー分子中のウレタン結合とイソシアネート基とのアロハネート反応およびイソシアネート基間起きるイソシアネート基の2量化または3量化反応が抑制されるため、接着剤の熱溶融時の増粘が防止され、良好な熱安定性と保存安定性が維持される点である。

【0013】 本発明に使用されるポリエステルポリオー

ルとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1、3ブタンジオール、1、4ブタンジオール、1、6ヘキサジオール、1、4シクロヘキサジオール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ヒマシ油およびその誘導体等の多価アルコール化合物の一種類または2種類以上と無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカン酸、¹⁰、琥珀酸、無水トリメリット酸等の多価カルボン酸の一種類または2種類以上から縮合反応させて得たポリエステルポリオールが使用される。

【0014】前記載のポリエステルポリオールの数平均分子量としては、1000～8000の範囲のものが使用される。この数平均分子量が1000以下の場合は、湿気硬化後の接着強度、耐水性、耐熱性等が低下するため好ましくなく、一方、数平均分子量が8000以上の場合は、接着剤の粘度が上昇し施工性が劣るため、好ましくない。

【0015】本発明に使用されるアミンポリオールとしては、エチルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、プロピレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、1、2-ジアミノプロパン、1、3-ジアミノプロパン、メチルアミノプロピルアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、²⁰、1、3-ビス(3-アミノプロピル)エタン、1、4-ジアミノブタン、ラウリルアミノプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の脂肪族ポリアミンおよびメタキシレンジアミン等の芳香族ポリアミンを単独または混合して使用し、これにアルキレンオキシドを付加反応させて得たポリアミンポリオールの1種類または2種類以上が使用され、平均的に3官能以上のポリアミンポリオールが使用される。なお、アルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等を挙げることが出来る。

【0016】アミンポリオールの使用量としては、ポリエステルポリオールとアミンポリオールを含有する混合ポリオール中に0.5～2.0質量%使用されるのが適当である。このポリアミンポリオールの使用量が0.5質量%以下の場合は、湿気硬化反応触媒としての効果が少ないばかりか、ポリウレタプレポリマー分歧構造付与成分としての効果も発揮されなくなるため、初期接着力および初期耐熱クリープ性が極度に低下し、使用量が2.0質量%以上の場合は、保存安定性および熱安定性を損

ねるため好ましくない。

【0017】発明に使用される有機イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフロンジイソシアネート等およびその誘導体の一種類または2種類以上が使用される。

【0018】本発明に使用される3級アミンとしては、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリソブチルアミン、トリターシャリーブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクタールアミン、トリ2-エチルヘキシルアミン、メチルジ2-エチルヘキシルアミン、ジブチル2-エチルヘキシルアミン、トリヘキサデシルアミン、トリペンシルアミン等のモノアミンおよびテトラメチル1、2-ジアミノエタン、テトラメチル1、3-ジアミノプロパン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミンが使用される。

【0019】3級アミンの使用量としては、ポリエステルポリオールとアミンポリオールを含有する混合ポリオール100質量部に対し、0.1～5質量部とする必要がある。使用量が0.1質量部以下の場合には、ポリウレタプレポリマーの湿気硬化反応触媒としての効果が少なく、使用量が5質量部以上の場合には、熱安定性を損ねるため好ましくない。

【0020】本発明に使用されるリン酸エステルとしては、リン酸トリオクチル、リン酸トリデシル、リン酸トリデシル、リン酸トリオクタデシル、リン酸トリフェニル、リン酸ジデシルフェニル、リン酸デシルジフェニル、リン酸トリニルフェニル等が使用される。

【0021】リン酸エステルの使用量としては、前記載の混合ポリオールに対して20～5000ppmが適当であり、使用量が20ppm以下の場合には、良好な熱安定性が維持されず、使用量が5000ppm以上の場合には、ウレタプレポリマーの湿気硬化反応に影響し、初期接着性が低下するため好ましくない。

【0022】本発明において、吸湿剤の役目を持つポリエーテルポリオールを配合することも出来る。ポリエーテルポリオールは、エチレンオキシド含有率50～100モル%、数平均分子量500～5000の範囲のものが使用される。このエチレンオキシド含有率が50%以下の場合は、吸湿剤としての効果が少なくなるため好ましくなく、一方、数平均分子量については、500以下の場合は、初期接着力および初期耐熱クリープ性が

低下し、5000以上の場合、接着剤の粘度が上昇し塗工性が低下するため、好ましくない。

【0023】ポリエーテルポリオールの使用量としては、前記載のポリエーテルポリオール100質量部に対し、5〜20質量部とするのが好ましい。このポリエーテルポリオールの使用量が5質量部以下の場合、吸湿剤としての効果が少なく、使用量が20質量部以上の場合、湿気硬化後の耐水性が低下するため好ましくない。

【0024】さらに、本発明の接着剤には、必要に応じて、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル共重合体、ポリエーテル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、各種ゴム等の熱可塑性樹脂、および石油樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、スチレン樹脂等の粘着付与剤、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、シリカ等の充填剤更には、溶剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、抗菌剤等が配合される。

【0025】本発明においては、前記載の有機イソシアネート化合物とポリオール、3級アミンおよびリン酸エステルからなる混合物とを反応させることによって本発明の接着剤の主組成分であるポリウレタンプレポリマーが得られる。

【0026】配合された有機イソシアネート化合物のイソシアネート基（以下、NCOと記載）数と配合されたポリオールの水酸基（以下、OHと記載）数の比率NCO数/OH数については、NCO数/OH数=1、3〜5、0とすることにより、ポリウレタンプレポリマー中のNCO含有率が1、0〜5、0質量%とするのが適当である。NCO数/OH数=1、3以下の場合では、接着剤の粘度が極度に上昇し塗工性が低下するため好ましくなく、一方、NCO数/OH数=5、0以上の場合では、湿気硬化時に接着剤層の発泡が多くなる、初期接着力および初期耐熱クリープ性が低下するなどの弊害が生じるため好ましくない。

【0027】

【発明の実施形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。試験方法は以下に説明する方法で行った。

【0028】軟化点：環球法により測定した。

【0029】NCO含有率：過剰のアミンを添加し、NCOと反応させた後、残ったアミンを塩酸で逆滴定し測定した。

【0030】初期接着力：温度23℃、湿度65%RHの恒温恒湿室内で化粧板ビシートに、温度120℃に加熱溶融した接着剤を塗布量45g/m²に塗布し、直後にローラーを使用し、ミディウム、デンシティー、ファイバーボード(MDF)上に圧力約2kg/cm²で圧着し、供試体を作製した。次に、これを温度23℃、湿度65%RHの恒温恒湿室内に所定時間放置後、引っ張り

試験機を使用し、剥離角180度、剥離スピード200mm/分、温度23℃で剥離強度を測定した。

【0031】耐熱クリープ性：初期接着力と同一条件で作製した幅25mmの供試体を温度23℃、湿度65%RHの恒温恒湿室内に所定時間放置後、剥離角度90度で、荷重500gを加え、温度60℃の恒温器の中に1時間放置し、その剥離長さを測定した。

【0032】熱安定性：接着剤を窒素ガスを満たした容器に密封後、温度120℃の恒温器に8時間放置し、外観および粘度変化（試験後/初期の粘度比で表示）を測定し判定した。

【0033】保存安定性：接着剤を窒素ガスを満たした容器に密封後、温度23℃の恒温室内に6カ月間放置し、外観および粘度変化（試験後/初期の粘度比で表示）を測定し判定した。

【0034】

【実施例1】攪拌機、温度計、コンデンサーおよび窒素ガス導入管を付けた四つ口フラスコに、1、4ブタンジオールとアジピン酸を縮合反応させて得たポリエステルポリオール（数平均分子量3000、OH価50mg KOH/g）98質量部とエチレンジアミンにプロピレンオキシドを付加反応させて得た4官能ポリアミンポリオール（OH価22mg KOH/g）2質量部とトリオクチルアミン0、5質量部およびリン酸トリフェニル500ppmを仕込み、減圧し、水分を除去した後、この中にジフェニルメタジイソシアネートをNCO数/OH数=2、0となるよう仕込み、窒素雰囲気下に温度120℃で3時間ウレタン化反応させてNCO含有率3、3質量%の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。

【0035】

【実施例2】実施例1のトリオクチルアミンの配合量を1質量部に増量した他は実施例1と同一条件で湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。

【0036】

【実施例3】実施例1のポリエステルポリオールを88質量部に減量し、数平均分子量1000のポリエチレングリコール10質量部を追加し、トリオクチルアミンの配合量を1質量部に増量した他は実施例1と同一条件で湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。

【0037】

【実施例4】実施例1のポリエステルポリオールを88質量部に減量し、数平均分子量1000のポリエチレングリコール10質量部を追加し、トリオクチルアミンの配合量を1質量部に増量した他は実施例1と同一条件で湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。

【0038】

【比較例1】実施例1から、ポリアミンポリオール、トリオクチルアミンおよびリン酸トリフェニルを除いた他は実施例1と同一条件で湿気硬化型ポリウレタンホット

メルト接着剤を得た。

【0039】

【比較例2】実施例1から、トリオクチルアミンとリン酸トリフェニルを除いた他は実施例1と同一条件で湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。

【0040】

【比較例3】実施例1のトリオクチルアミンの配合量を1質量部に増量し、ポリアミンポリオールとリン酸トリフェニルを、それぞれ除いた他は実施例1と同一条件で湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。

【0041】

【比較例4】実施例1のトリオクチルアミンの配合量を1質量部に増量し、リン酸トリフェニルを除いた他は実施例1と同一条件で湿気硬化型ポリウレタンホットメルト

ト接着剤を得た。

【0042】

【比較例5】実施例1のポリエステルポリオールを88質量部に減量し、数平均分子量1000のポリエチレングリコール10質量部を追加し、トリオクチルアミンの配合量を1質量部に増量し、リン酸トリフェニルを除いた他は実施例1と同一条件で湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。

【0043】実施例1～4および比較例1～5の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤の配合（質量部）および性能試験結果を表1～表2に記載した。

【0044】

【表1】

実施例1～4の接着剤の配合と性能

接着剤		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配合 (質量部)	ポリエステルポリオール(質量部)	98	98	88	88
	ポリエチレングリコール(質量部)	-	-	10	10
	ポリアミンポリオール(質量部)	2	2	2	2
	トリオクチルアミン(質量部)	0.5	1	0.5	1
	リン酸トリフェニル(ppm ¹⁾)	500	500	500	500
性能	軟化点(℃)	42	39	40	40
	粘度(Pa.s, 120℃)	10.5	10.0	9.8	9.6
	初期接着力(直後)	0.5	0.5	0.5	0.5
	1h ₁ /25mm(30分後)	2.3	3.2	3.8 ²⁾	4.3 ²⁾
	(1時間後)	3.5	3.8 ²⁾	4.1 ²⁾	4.5 ²⁾
	(2時間後)	4.3 ²⁾	4.4 ²⁾	4.4 ²⁾	4.5 ²⁾
	(4時間後)	4.4 ²⁾	4.5 ²⁾	4.5 ²⁾	4.5 ²⁾
	初期耐熱変形率(30分後)	100<	45	12	<5
	1h ₁ mm(1時間後)	23	12	<5	<5
	(2時間後)	<5	<5	<5	<5
	(4時間後)	<5	<5	<5	<5
	熱安定性				
	外観	良好	良好	良好	良好
	粘度比	1.3	1.5	1.3	1.5
	保存安定性				
	外観	良好	良好	良好	良好
	粘度比	1.1	1.3	1.1	1.3

注) 1) 混合ポリオールに対するppm

2) 縦ビント試験

【0045】

【表2】

比較例1～5の接着剤の配合と性能

接着剤		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(配合率)	ポリスチレン・ポリオール(質量部)	98	98	98	98	88
	ポリエチレン・ポリオール(質量部)	-	-	-	-	10
	ポリビニル・ポリオール(質量部)	-	2	-	2	2
	トリオクチルアミン(質量部)	-	-	1	1	1
	リン酸トリフェニル(ppm ¹⁾)	-	-	-	-	-
性能	軟化点(°C)	44	42	43	42	40
	粘度(Pa・s, 120°C)	9.7	10.3	9.5	10.2	10.1
	初期接着力(直後)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	1kgf/25mm(30分後)	0.7	1.7	2.0	3.3	4.4 ²⁾
	(1時間後)	0.7	2.0	2.5	4.0 ²⁾	4.5 ²⁾
	(2時間後)	0.7	2.6	3.8 ²⁾	4.4 ²⁾	4.5 ²⁾
	(4時間後)	1.0	4.4 ²⁾	4.4 ²⁾	4.5 ²⁾	4.5 ²⁾
	初期耐熱クリープ性(30分後)	100<	100<	100<	28	<5
	100mm(1時間後)	100<	100<	100<	10	<5
	(2時間後)	100<	100<	12	<5	<5
	(4時間後)	100<	<5	<5	<5	<5
	熱安定性					
	外觀	良好	良好	不良	不良	不良
	粘度比	1.2	1.9	劣化	劣化	劣化
	保存安定性					
	外觀	良好	良好	不良	不良	不良
	粘度比	1.1	1.5	劣化	劣化	劣化

(注) 1) 混合樹脂に対するppm

2) 塩ビシート破断

【0046】以上、表1および表2の試験結果の如く、実施例1～4から得られた接着剤は、軟化点39～42°C、120°Cにおける粘度9.6～10.5Pa・sを示し、接着2時間後の接着力は4.3～4.5Kg f/25mmで、塩ビシートの破断を伴った接着力が得られ、また、接着2時間後の耐熱クリープ性では、いずれも、ほとんど剥離を示さない優れた耐熱クリープ性を発揮し、更に、120°C、8時間放置後の熱安定性および23°C、6カ月放置後の保存安定性も共に良好であった。

【0047】【発明の効果】本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、3官能以上のポリアミンポリオールおよび3級アミンが湿気硬化触媒として作用し、また、ポリアミンポリオールがポリウレタンプレポリマー分子の分岐付与成分としても作用するため、接着後2時間以内で優れた接着力および耐熱クリープ性が発現される。また、本発明の接着剤は、リン酸エステルを配合したことにより、保存安定性および熱安定性にも優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA03 CA05 CB04
CB05 CB07 CC05 CC08 CC12
CC62 CC65 CD01 CE01 DA01
DB03 DB07 DF16 DF17 DF19
DF20 DF21 DF22 DF29 DG03
DG04 DG05 DG16 DG22 DH02
DH06 GA55 HA01 HA06 HA07
HC03 HC12 HC13 HC17 HC22
HC46 HC52 HC61 HC63 HC64
HC67 HC71 HC73 KA01 KB02
KD12 KD15 KE02 LA08 LA33
QA05 QB11 RA08
4J040 EF061 EF062 EF111 EF112
EF131 EF132 HC01 HD24
JB01 JB04 KA05 KA06 KA08
LA01